

PRODUCTION OF ULTRAHIGH-MOLECULAR-WEIGHT POLYETHYLENE

Publication number: JP7118325

Publication date: 1995-05-09

Inventor: KAWASHIMA RIICHIRO; IWADE SHINJI; KATSUKI SHUNJI

Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP

Classification:

- international: **C08F4/69; C08F4/60; C08F8/00; C08F10/02; C08F4/00; C08F8/00; C08F10/00; (IPC1-7): C08F4/69; C08F10/02**

- European:

Application number: JP19930290058 19931026

Priority number(s): JP19930290058 19931026

[Report a data error here](#)

Abstract of JP7118325

PURPOSE:To produce an ultrahigh-mol.-wt. polyethylene using a new catalyst system different from those conventionally used. **CONSTITUTION:**A flaky ultrahigh-mol.-wt. polyethylene having a wt.-average mol.wt. of 1×10^6 or higher and a density of 0.930-0.950g/cm³ is obtd. by polymerizing ethylene at 70 deg.C or higher in the presence of a catalyst contg. at least a chromium compd., an amine or a metal amide, and an alkylaluminum compd.

~~~~~  
Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-118325

(43) 公開日 平成7年(1995)5月9日

|                           |       |        |     |        |
|---------------------------|-------|--------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 8 F 4/69              | M F G |        |     |        |
| 10/02                     | M J G |        |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 5 頁)

|           |                  |          |                                            |
|-----------|------------------|----------|--------------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平5-290058      | (71) 出願人 | 000005968<br>三菱化学株式会社<br>東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 |
| (22) 出願日  | 平成5年(1993)10月26日 | (72) 発明者 | 川島 理一郎<br>岡山県倉敷市瀬遷三丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内    |
|           |                  | (72) 発明者 | 岩出 慎二<br>岡山県倉敷市瀬遷三丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内     |
|           |                  | (72) 発明者 | 香月 俊二<br>岡山県倉敷市瀬遷三丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内     |
|           |                  | (74) 代理人 | 弁理士 岡田 数彦                                  |

(54) 【発明の名称】 超高分子量ポリエチレンの製造方法

(57) 【要約】

【目的】従来法とは異なる新規な触媒系を使用した超高分子量ポリエチレンの製造方法を提供する。

【構成】重量平均分子量が $1 \times 10^5$ 以上、密度が $0.930 \sim 0.950 \text{ g/cm}^3$ であり、薄板状の形態を有する超高分子量ポリエチレンの製造方法であって、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用し、 $70^\circ\text{C}$ 以上の反応温度でエチレンの重合反応を行う。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量が $1 \times 10^4$ 以上、密度が $0.930 \sim 0.950 \text{ g/cm}^3$ であり、薄板状の形態を有する超高分子量ポリエチレンの製造方法であって、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用し、 $70^\circ\text{C}$ 以上の反応温度でエチレンの重合反応を行うことを特徴とする超高分子量ポリエチレンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、超高分子量ポリエチレンの製造方法に関するものであり、詳しくは、特定のクロム系触媒を使用した超高分子量ポリエチレンの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 超高分子量ポリエチレンは、一般的には、チグラ系触媒を使用したエチレンの重合反応で得られ、汎用のポリエチレンに比し、耐衝撃性、耐摩耗性、耐薬品性、引張強度などに優れているため、種々の分野において注目されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、従来法とは異なる新規な触媒系を使用した超高分子量ポリエチレンの製造方法を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

【0004】 すなわち、本発明の要旨は、重量平均分子量が $1 \times 10^4$ 以上、密度が $0.930 \sim 0.950 \text{ g/cm}^3$ であり、薄板状の形態を有する超高分子量ポリエチレンの製造方法であって、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用し、 $70^\circ\text{C}$ 以上の反応温度でエチレンの重合反応を行うことを特徴とする超高分子量ポリエチレンの製造方法に存する。

【0005】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明においては、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用する。

【0006】 本発明において、クロム化合物は、一般式  $\text{CrX}_n$  で表される。但し、一般式中、Xは、任意の有機基または無機基もしくは陰性原子、nは $1 \sim 6$ の整数を表し、そして、nが2以上の場合、Xは同一または相互に異なってもよい。クロムの価数は0価ないし6価であり、上記の式中のnとしては2以上が好ましい。

【0007】 有機基としては、炭素数が通常 $1 \sim 30$ の各種の基が挙げられる。具体的には、炭化水素基、カルボニル基、アルコキシ基、カルボキシル基、 $\beta$ -ジケトナート基、 $\beta$ -ケトカルボキシル基、 $\beta$ -ケトエステル

基およびアミド基などが例示れる。炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基などが挙げられる。無機基としては、硝酸基、硫酸基などのクロム塩形成基が挙げられ、陰性原子としては、酸素、ハロゲンなどが挙げられる。

【0008】 好ましいクロム化合物は、クロムのアルコキシ塩、カルボキシル塩、 $\beta$ -ジケトナート塩、 $\beta$ -ケトエステルのアニオンとの塩、または、クロムハロゲン化合物であり、具体的には、クロム(IV) tert-ブトキシド、クロム(III) アセチルアセトナート、クロム(III) トリフルオロアセチルアセトナート、クロム(III) ヘキサフルオロアセチルアセトナート、クロム(III) (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジジオナート)、 $\text{Cr}(\text{PhCOCHCOOPh})_3$  (但し、ここでPhはフェニル基を示す。)、クロム(II) アセテート、クロム(III) アセテート、クロム(III) 2-エチルヘキサノエート、クロム(III) ベンゾエート、クロム(III) ナフテネート、 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOOCH}_3)_3$ 、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム等が挙げられる。また、上記のクロム化合物と電子供与体から成る錯体も好適に使用することが出来る。電子供与体としては、窒素、酸素、リン又は硫黄を含有する化合物の中から選択される。

【0009】 窒素含有化合物としては、ニトリル、アミン、アミド等が挙げられ、具体的には、アセトニトリル、ピリジン、ジメチルピリジン、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アニリン、ニトロベンゼン、テトラメチルエチレンジアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、ヘキサメチルジシラザン、ピロリドン等が挙げられる。

【0010】 酸素含有化合物としては、エステル、エーテル、ケトン、アルコール、アルデヒド等が挙げられ、具体的には、エチルアセテート、メチルアセテート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、アセトアルデヒド等が挙げられる。

【0011】 リン含有化合物としては、ヘキサメチルフォスフォルアミド、ヘキサメチルフォスフォルアストリアミド、トリエチルフォスファイト、トリブチルフォスフィンオキシド、トリエチルフォスフィン等が例示される。一方、硫黄含有化合物としては、二硫化炭素、ジメチルスルフォキシド、テトラメチルスルフォキシド、チオフェン、ジメチルスルフィド等が例示される。

【0012】 従って、クロム化合物と電子供与体から成る錯体例としては、ハロゲン化クロムのエーテル錯体、エステル錯体、ケトン錯体、アルデヒド錯体、アルコー

ル錯体、アミン錯体、ニトリル錯体、ホスフィン錯体、チオエーテル錯体などが挙げられる。具体的には、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{dioxane}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{n-C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3(1-\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}]$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2(1-\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)$ 、 $[\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{PPh}_3$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{NH}]$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}]$  等が挙げられる。

【0013】クロム化合物としては、炭化水素溶液中に可溶性化合物が好ましく、クロムのβ-ジケトナート塩、カルボン酸塩、β-ケトエステルのアニオンとの塩、β-ケトカルボン酸塩、アミド錯体、カルボニル錯体、カルベン錯体、各種シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体などが挙げられる。クロムの各種カルボニル錯体、カルベン錯体、シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体としては、具体的には、 $\text{Cr}(\text{CO})_3$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ 、 $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)(\text{OCCH}_3)$ 、 $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CH}_2)(\text{OCCH}_3)$ 、 $\text{CpCrCl}_2$ （ここでCpはシクロペンタジエニル基を示す。）、 $(\text{Cp}^*\text{CrClCH}_3)$ （ここでCp\*はペンタメチルシクロペンタジエニル基を示す。）、 $(\text{CH}_3)_3\text{CrCl}$  1等が例示される。

【0014】クロム化合物は、無機酸化物などの担体に担持して使用することも出来るが、担体に担持させずに、他の触媒成分と組み合わせ使用するのが好ましい。すなわち、エチレンの後述する好ましい重合反応に従い、特定の接触態でクロム系触媒を使用するならば、クロム化合物の担体への担持を行わなくとも高い触媒活性が得られる。そして、クロム化合物を担体に担持させずに使用する場合は、複雑な操作を伴う担体への担持を省略でき、しかも、担体の使用による総触媒使用量（担体と触媒成分の合計量）の増大と言う問題をも回避することが出来る。

【0015】クロム系触媒に使用するアミンは、1級または2級のアミンである。1級アミンとしては、アンモニア



【0019】式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、炭素数が通常1~15、好ましくは1~8の炭化水素基であって互いに同一であっても異なってもよく、Xはハロゲン原子を表し、 $m$ は $0 \leq m \leq 3$ 、 $n$ は $0 \leq n < 3$ 、 $p$ は $0 \leq p < 3$ 、 $q$ は $0 \leq q < 3$ のそれぞれの数であって、しかも、 $m+n+p+q=3$ である数を表す。

【0020】上記のアルキルアルミニウム化合物としては、例えば、下記一般式(2)で示されるトリアルキル

\*ニア、エチルアミン、イソプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、アニリン、ナフチルアミン等が例示され、2級アミンとしては、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン、ビス(トリメチルシリル)アミン、モルホリン、イミダゾール、インドリン、インドール、ピロール、2、5-ジメチルピロール、3、4-ジメチルピロール、3、4-ジクロロピロール、2、3、4、5-テトラクロロピロール、2-アシルピロール、ピラゾール、ピロリジン等が例示される。

【0016】本発明において、金属アミドは、1級または2級のアミンから誘導される金属アミドであり、具体的には、1級または2級のアミンとIA族、IIA族、IIIB族およびIVB族から選択される金属との反応により得られるアミドである。斯かる金属アミドとしては、具体的には、リチウムアミド、ナトリウムエチルアミド、カルシウムジエチルアミド、リチウムジイソプロピルアミド、カリウムベンジルアミド、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド、リチウムインドリド、ナトリウムピロリド、リチウムピロリド、カリウムピロリド、カリウムピロリジド、アルミニウムジエチルピロリド、エチルアルミニウムジピロリド、アルミニウムトリピロリド等が挙げられる。

【0017】上記のアミン又は金属アミドの中では、2級のアミン、2級のアミンから誘導される金属アミド又はこれらの混合物が好適に使用される。2級のアミンとしては、ピロール、2、5-ジメチルピロール、3、4-ジメチルピロール、3、4-ジクロロピロール、2、3、4、5-テトラクロロピロール、2-アシルピロールが特に好適であり、2級のアミンから誘導される金属アミドとしては、アルミニウムピロリド、エチルアルミニウムジピロリド、アルミニウムトリピロリド、ナトリウムピロリド、リチウムピロリド、カリウムピロリドが特に好適である。そして、ピロール誘導体の中、ピロール環に炭化水素基を有する誘導体が特に好ましい。

【0018】本発明において、アルキルアルミニウム化合物としては、下記一般式(1)で示されるアルキルアルミニウム化合物が好適に使用される。

【化1】

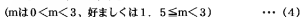
... (1)

アルミニウム化合物、一般式(3)で示されるハロゲン化アルキルアルミニウム化合物、一般式(4)で示されるアルコキアルミニウム化合物、一般式(5)で示されるアルキルアルミニウム化合物などが挙げられる。なお、各式中の $\text{R}^1$ 、Xおよび $\text{R}^2$ の意義は前記と同じである。

【0021】

【化2】

5



【0022】上記のアルキルアルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムヒドリド等が挙げられる。これらの中、ポリマーの副生が少ないと言う点でトリアルキルアルミニウムが特に好ましい。

【0023】本発明において、エチレンの重合反応は、上記の各触媒成分から成る触媒系を使用し溶解中で行われる。クロム化合物の使用量は、溶媒1リットル当たり、通常0.1×10<sup>-3</sup>〜5g、好ましくは1.0×10<sup>-3</sup>〜2gの範囲とされる。一方、アルキルアルミニウム化合物の使用量は、クロム化合物1g当たり、通常0.1mmol以上であるが、触媒活性の観点から、5mmol以上とするのがよい。そして、上限は、通常50molである。また、アミン又は金属アミドの使用量は、クロム化合物1g当たり、通常0.001当量以上であり、好ましくは0.005〜1000当量、更に好ましくは0.01〜100当量の範囲とされる。

【0024】エチレンとクロム系触媒との接触は、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様で行うのが好ましい。斯かる態様によれば、超高分子量ポリエチレンと同時に線状低密度ポリエチレン(LDPE)の原料モノマーとして有用な1-ヘキセンを副生させることが出来る。

【0025】上記の特定の接触態様は、具体的には、「アミン又は金属アミド」についてアミンを以て表した場合、(1)アミン及びアルキルアルミニウム化合物を含む溶液中にエチレン及びクロム化合物を導入する方法、(2)クロム化合物およびアミンを含む溶液中にエチレン及びアルキルアルミニウム化合物を導入する方法、(3)クロム化合物を含む溶液中にエチレン、アミン及びアルキルアルミニウム化合物を導入する方法、(4)アルキルアルミニウム化合物を含む溶液中にエチレン、クロム化合物およびアミンを導入する方法、(5)クロム化合物、アミン、アルキルアルミニウム化合物およびエチレンをそれぞれ同時に独立に反応器に導入する方法などによって行うことが出来る。そして、上記の各溶法は、反応溶媒を使用して調製される。

【0026】なお、上記において、「クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様」とは、反応の開始時のみならず、その後の追加的なエチレン及び触媒成分の反応器への供給においても斯かる態様が維持されることを意味する。

6

【0027】反応溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の直鎖状または脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素、クロロホルム、四塩化炭素、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン等の鎖状塩素化炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素化芳香族炭化水素などが使用される。これらは、単独で使用する他、混合溶媒として使用することも出来る。好ましい反応溶媒は、炭素数7以下の直鎖状飽和炭化水素であり、特にヘプタンが好ましい。

【0028】本発明において、反応温度は、70℃以上であることが必要であり、斯かる反応条件の採用により、薄板状の形態を有する超高分子量ポリエチレンを製造することが出来る。好ましい反応温度は、70〜150℃の範囲である。一方、反応圧力は、常圧ないし250kg/cm<sup>2</sup>の範囲から選択し得るが、通常は、100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で十分である。そして、滞留時間は、通常1分から20時間、好ましくは0.5〜6時間の範囲とされる。また、反応形式は、回分式、半回分式または連続式の何れであってもよく、反応時に水素を共存させるならば、触媒活性の向上が認められるので好ましい。

【0029】本発明において、重合反応によって生成した超高分子量ポリエチレンは、反応液中から公知の固液分離装置を用いて回収される。そして、副生した1-ヘキセンは、蒸留精製手段により回収することが出来る。

【0030】本発明の製造方法で得られる超高分子量ポリエチレンは、重量平均分子量が1×10<sup>6</sup>以上、密度が0.930〜0.950g/cm<sup>3</sup>である。そして、重量平均分子量の最大値は、通常5×10<sup>6</sup>程度である。また、本発明の製造方法で得られる超高分子量ポリエチレンは、薄板状の形態を有する。すなわち、通常、縦1〜100mm、横1〜100mm、厚さ0.1〜1000μmの薄板状の形態を有する。従って、繊維状またはフィルム状のものも存在する。

【0031】本発明の製造方法で得られる超高分子量ポリエチレンは、上記の細長薄板状の形態に、収放が容易であるばかりか、例えば、各種の熱可塑性樹脂中にそのまま配合してフィラーとして使用することも出来る。勿論、溶融成形により、フィルム、成形品、繊維などに加工して各種の用途に供することも出来る。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の例において、重量平均分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフ）によって測定し（装置：「Water s GPC 150 CV、カラム：TSK GHXL-HT」、密度は、得られたポリマーをベレット状にした後、密度勾配管法（JIS K-7112 D法）によって測定した。

#### 【0033】実施例1

150℃の乾燥器で加熱乾燥した2.4リットルのオートクレープを熱時に組み立てた後、真空窒素置換した。このオートクレープには破裂板を備えた触媒フィード管を備えた攪拌機を取り付けておいた。n-ヘプタン（980ml）、ピロール（1.244mmol）のn-ヘプタン溶液、トリエチルアルミニウム（8.000mmol）のn-ヘプタン溶液をオートクレープの胴側に仕込み、一方、触媒フィード管にn-ヘプタンにて溶液化したクロム(III) 2-エチルヘキサノエート（200mg、0.420mmol）を仕込んだ。n-ヘプタンの\*20

\*全体量は1リットルであった。

【0034】まず、オートクレープを80℃に加熱し、次いで、80℃でエチレンを触媒フィード管より導入した。エチレン圧により破裂板が破裂し、クロム化合物がオートクレープ胴側に導入されてエチレンの重合反応が開始された。全圧が35Kg/cm<sup>2</sup>となる迄エチレンを導入し、その後、全圧を35Kg/cm<sup>2</sup>に、温度を80℃に維持した。1時間後、オートクレープ中にエタノールを圧入して反応を停止した。オートクレープの圧力を解除して脱ガスを行った後、濾過機によって反応液中の超高分子量ポリエチレンを回収した。超高分子量ポリエチレンの物性測定の結果を表1に示した。

#### 【0035】実施例2

実施例1において、反応温度を100℃に変更した以外は、実施例1と同様に操作して超高分子量ポリエチレンを製造した。超高分子量ポリエチレンの物性測定の結果を表1に示した。

#### 【0036】

【表1】

|                            | 実施例1  | 実施例2  |
|----------------------------|-------|-------|
| 重量平均分子量（×10 <sup>5</sup> ） | 3.3   | 1.5   |
| 密度（g/cm <sup>3</sup> ）     | 0.947 | 0.948 |
| 縦（mm）                      | 30    | 50    |
| 横（mm）                      | 10    | 10    |
| 厚さ（μm）                     | 500   | 100   |

#### 【0037】

【発明の効果】以上説明した本発明によれば、従来法とは異なる新規な触媒系を使用した超高分子量ポリエチ

ンの製造方法が提供され、そして、本発明の製造方法で得られる超高分子量ポリエチレンは、薄板状の形態を有しているため、取扱が容易である。